

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11016584 A**

(43) Date of publication of application: **22.01.99**

(51) Int. Cl.

H01M 8/02
H01M 8/10

(21) Application number: **09168211**

(22) Date of filing: **25.06.97**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor: **ISONO TAKAHIRO**
AKIYAMA YUKINORI
MIYAKE YASUO

(54) CELL FOR SOLID HIGH POLYMER TYPE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

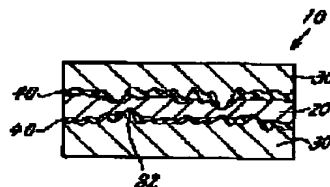
sheet-like electrolyte material one over another followed by heating and pressurizing.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain the thinning of a solid electrolyte film while avoiding the generation of pinhole and provide a cell operable under non-humidification by forming an electrolyte layer consisting of an electrolyte material between a catalyst layer and the solid electrolyte film.

SOLUTION: A cell for solid polymer type fuel cell 10 comprises an electrolyte layer 40 consisting of an electrolyte material, which is formed between a catalyst layer 30 and a solid electrolyte film 20. The electrolyte layer 40 is desirably formed of the same component as the solid electrolyte film 20, and the thickness of the electrolyte layer 40 is desirably thinner than the solid electrolyte film 20. The electrolyte layer 40 is formed on the catalyst layer 40 on the connecting side with the solid electrolyte film 20. The total thickness of the solid electrolyte film 20 and the electrolyte layer 40 connected to one surface or both surfaces of the solid electrolyte film 20 is desirably set to 5-50 μm . The electrolyte layer 40 can be formed by arranging the catalyst layer 30 and the

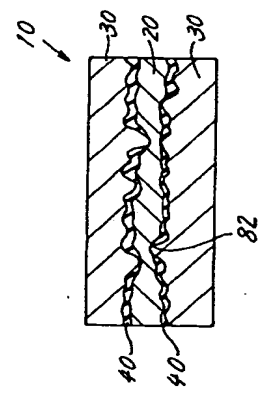


(19) 日本特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号
特開平11-16584
(43) 公開日 平成11年(1999) 1月22日

(51) Int. Cl. H 01 M 8/02	類別記号 H 01 M 8/02	PI H 01 M 8/02	E P
	8/10	8/10	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)			
(21) 出願番号 特開平9-168211	(71) 出願人 000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号		
(22) 出願日 平成9年(1997) 8月25日	(72) 発明者 磯野 隆博 大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内		
	(72) 発明者 秋山 幸樹 大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内		
	(72) 発明者 三宅 孝夫 大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内		
	(70) 代理人 弁理士 丸山 敏之 (外2名)		

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用セル及びその作製方法

(57) 【要約】
【課題】 ビンホールを回避して、固体電解質膜の薄膜化を達成でき、無加温でも作動可能な固体高分子型燃料電池用セルを提供する。
【解決手段】 触媒層30と固体電解質膜20との間に、電解質材料からなる電解質層40を形成する。電解質層40は、固体電解質膜20と同じ成分から形成することが望ましい。また、電解質層40と固体電解質膜20の合計厚さは5 μm〜50 μmとすることが望ましい。



【特許請求の範囲】
【請求項1】 固体電解質膜(20)の表面に触媒層(30)を配設してなる固体高分子型燃料電池用セルにおいて、触媒層(30)と固体電解質膜(20)との間には、電解質材料からなる電解質層(40)が形成されていることを特徴とする固体高分子型燃料電池用セル。
【請求項2】 電解質層(40)と固体電解質膜(20)の合計厚さは5 μm以上50 μm以下である請求項1に記載の固体高分子型燃料電池用セル。
【請求項3】 固体電解質膜(20)の表面に触媒層(30)を接合してなる固体高分子型燃料電池用セルの作製方法において、
固体電解質膜(20)との接合部の触媒層(30)面に、電解質材料からなる電解質層(40)を形成し、
触媒層(30)に形成された電解質層(40)と固体電解質膜(20)とを加熱と加圧を行なうことによって接合させること、
を特徴とする固体高分子型燃料電池用セルの作製方法。
【請求項4】 電解質層(40)は、触媒層(30)とシート状の電解質材料を重ねて配置した後、加熱と加圧して形成される請求項3に記載の固体高分子型燃料電池用セルの作製方法。
【請求項5】 電解質層(40)を触媒層(30)上に形成する工程は、電解質材料のガラス転移温度以上、分解温度未満の温度下にて、30 kg/cm²以上500 kg/cm²以下の圧力を加えることにより実施される請求項4に記載の固体高分子型燃料電池用セルの作製方法。
【請求項6】 電解質層(40)を触媒層(30)上に形成する工程は、電解質材料のガラス転移温度以上、分解温度未満の温度下にて、150 kg/cm²以上400 kg/cm²以下の圧力を加えることにより実施される請求項4に記載の固体高分子型燃料電池用セルの作製方法。

【請求項7】 電解質層(40)の表面に電解質材料をプラスで重合させることにより形成される請求項3に記載の固体高分子型燃料電池用セルの作製方法。
【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる固体電解質膜と触媒層からなるセルに関するものであり、具体的には固体電解質膜の薄膜化を達成でき、無加温でも作動可能なセルに関するものである。

【0002】
【従来の技術】 固体高分子型燃料電池(70)は、図5に示すように、イオン導電性によってプロトン移動させる固体電解質膜(20)の両面に電極(燃料極(72)と空気極(75))が形成されたセル(10)を、燃料極側の燃料室(73)と、空気極側の酸化剤室(76)によって挟んだユニットから構成される。ユニットの燃料室(73)にはメタンガス、

都市ガスなどを改質した水素リッチ燃料ガスが供給され、酸化剤室(76)には空気などの酸化剤を含む酸化剤ガスが供給される。燃料極(72)では、燃料ガス中の水素ガスがH⁺-2H⁺+2e⁻の反応によってプロトンと電子が生成され、プロトンは固体電解質膜(20)を通して空気極(75)に向かい、電子は外部回路(78)を流れる。空気極(75)では、酸化剤ガス中の酸素と、固体電解質膜(20)を通して移動したプロトン及び、外部回路(78)を通して流入した電子が、1/2 O₂+2H⁺+2e⁻→H₂Oの反応により、水を生成すると共に、起電力を発生する。

【0003】 固体電解質膜の表面に形成される電極(72)(75)は、一般にカーボン粒子などの導電性材料にP1などの触媒材料を担持させて成形した多孔性の触媒層(30)によって構成される。供給ガスの反応は、電解質材料、導電性材料及び触媒材料が同時に存在する界面が反応点となる。このため、反応点をセル上に多数存在させて、電解質材料、導電性材料及び触媒材料をネットワーク化させることが反応促進に重要となる。そこで従来、セルは、導電性材料と触媒材料からなる触媒層の間に固体電解質膜を挟んでホットプレスすることによって作製されていた。

【0004】 固体電解質膜のイオン導電率は、雰囲気中の水分濃度と固体電解質膜の膜厚に著しく依存する。雰囲気中の水分濃度が低いと膜抵抗が増大し、イオン導電率が低下する。しかしながら、膜を薄くするには、供給ガスを加温するなど加温のための手段が必要となり、固体高分子型燃料電池の大規模化、発電効率の向上に繋がる。一方、固体電解質膜の膜厚を薄くすると膜中の水分移動が容易になり、低加温あるいは無加温で動作させることができる。また、膜抵抗が小さくなり、セル電圧を向上させることができる。このため、固体電解質膜の薄膜化が進められている。

【0005】
【発明が解決しようとする課題】 固体電解質膜の薄膜化を実現する際に、50 μm以下の薄い固体電解質膜を、触媒層の間に挟んでホットプレスを行なうと、図6に示すように、触媒層(30)の表面の凹凸によって、固体電解質膜(20)が突き破られてピンホール(80)が発生することがあった。固体電解質膜(20)は、プロトンの移動を許容すると共に、燃料ガスと酸化剤ガスが混入のを防ぐ役割を果たさなければならない。しかし、固体電解質膜(20)にピンホールがあると、供給ガスがリークしやすくなり、望ましくない。加えて、ピンホールを介して燃料極と空気極がショートし、電池の性能低下を引き起こす原因にもなっていた。ピンホールなどの発生を阻止するため、ホットプレスの条件を厳めると、逆に触媒層(30)と固体電解質膜(20)のネットワーク化が不十分となる問題があった。

【0006】 本発明の目的は、ピンホールを回避して固体電解質膜の薄膜化を達成でき、無加温でも作動可能な

固体高分子型燃料電池用セルを提供することである。
【0007】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するため
に、本発明の固体高分子型燃料電池用セル(10)は、触
媒層(30)と固体電解質膜(20)との間に、電解質材料から
なる電解質膜(40)を形成したものである。電解質膜(40)
は、固体電解質膜(20)と同じ成分から形成することが望
ましく、電解質膜(40)の厚さは、固体電解質膜(20)より
も薄くすることが望ましい。電解質膜(40)は、固体電解
質膜(20)との接合部の触媒層(30)の面に形成される。電
解質膜(40)を形成する方法として、触媒層(30)と、シー
ト状の電解質材料を重ねて配置した後、加熱と加圧を行
う方法を用いることができる。また、電解質膜(40)を
形成する別の方法として、触媒層(30)の表面に電解質材
料をブラズマ重合させる方法を用いることができる。電
解質膜(40)を触媒層(30)に形成した後、触媒層(30)上の
電解質膜(40)と固体電解質膜(20)とを加熱と加圧によっ
て接合させて、固体高分子型燃料電池用セル(10)が作
製される。

【0008】

【作用及び効果】触媒層(30)に、予め電解質膜(40)を形
成し、電解質材料、導電性材料及び触媒材料が同時に存
在する界面を形成しているため、電解質膜(40)の形成さ
れた触媒層(30)と、固体電解質膜(20)を接合するときに
は、弱い加圧条件で固体電解質膜(20)を接合させること
ができる。固体電解質膜(20)が触媒層(30)によって突き破
られることがない。つまり、電解質材料、導電性材料及
び触媒材料からなる界面を多数形成しつつ、固体電解質
膜(20)の損傷を防ぐことができる。固体電解質膜(20)が
損傷を受けることがないから、固体電解質膜(20)を再膜
化しても、ガスのリークや電阻的なショートが生じな
い。また、無加圧雰囲気下の作動も可能となる。仮に、固
体電解質膜(20)又は電解質膜(40)が損傷を受けても、固
体電解質膜(20)の上を触媒層(30)側の電解質膜(40)が覆
っており、固体電解質膜(20)と電解質膜(40)の相対位置
とは一致しないから、ピンホールの貫通は起こらない。
【0009】

【発明の実施の形態】本発明の固体高分子型燃料電池
用セルの作製方法の一端を以下に説明する。ま
ず、以下の固体電解質膜、触媒層及び電解質膜を準備す
る。

固体電解質膜

固体電解質膜は、パーフルオロカーボン骨格、ス
チレン-ジビニルベンゼン骨格などの電解質材料
から形成することができる。固体電解質膜の厚さは、5
 μm 〜40 μm とすることが望ましい。また、固体電解
質膜の大きさは、作製される固体高分子型燃料電池の
性能に合わせ適宜選択することができ、なお、無加
圧で固体高分子型燃料電池を作動させる場合には、電

解質材料の厚さを薄くする必要があるのである。固体電解質
膜と固体電解質膜の片面又は両面に接合される電解質膜
との合計厚さを5 μm 以上50 μm 以下とすることが望
ましい。

触媒層

触媒層は、平均粒径10 μm 〜70 μm のカーボンなど
の導電性材料に、平均粒径10 μm 〜300 \AA のP
t、Ru(リネウム)などの触媒材料を担持させた粉末
を、結着剤などと共に焼結、圧延等によって成形した多
孔質の薄板によって形成することができ、触媒層の厚
さは、10 μm 〜100 μm 程度が適当であり、接合さ
れる固体電解質膜より若干小さい大きさに加工される。

電解質膜

電解質膜は、固体電解質膜と同じ成分の電解質材料から
形成することが望ましい。触媒層に電解質膜をホットプ
レスなどの加熱及び加圧によって形成する場合に、電
解質材料を予め厚さ1 μm 〜10 μm のシート状に形成
しておくことが望ましい。

【0010】触媒層への電解質膜の形成は、触媒層の片
側面にシート状の電解質材料を重ねて、加熱及び加圧を
施すことによって接合することができる。接合方法とし
て、ホットプレスを適用することができ、なお、電解
質膜は、以下の実施例にて説明するのとおり、ブラズマ重
合によっても形成することができ、触媒層と電解質材
料の接合は、電解質材料のガラス転移温度以上、分解温
度未満の温度下で、30 kg/cm^2 以上500 kg/cm^2
以下の圧力を加えることによって実施する。図2は、触
媒層(30)と電解質膜(40)との接合部分を示す拡大図であ
る。図示のとおり、触媒粉末(32)が担持された導電性粉
末(34)の間に、電解質材料(42)が侵入してネットワーク
化されていることがわかる。

【0011】電解質膜(40)が形成された一対の触媒層(3
0)と、固体電解質膜(20)について、触媒層(30)の電解質
膜側が固体電解質膜(20)と対向するように間に挟んで、
電解質膜(40)と固体電解質膜(20)を、加熱及び加圧を施
し接合する(図1参照)。接合方法として、ホットプレ
スをかけることができる。加熱及び加圧条件は、電解質材
料のガラス転移温度以上、分解温度未満の温度下にて、
5 kg/cm^2 以上30 kg/cm^2 以下の圧力とするとこ
ろができる。電解質膜と固体電解質膜は、作動中に割が
れることがないように接合するだけでなく、上記触媒層
と電解質膜との接合のようにネットワーク化を行なわな
くてよいので、電解質膜の形成に要した加圧条件より
も、弱い加圧条件で固体電解質膜を接合させることがで
きる。

【0012】上記のように、触媒層の表面に電解質膜を
形成し、電解質膜を固体電解質膜と接合することによ
って固体高分子型燃料電池用のセルが作製される。な

れた一対の電極板(94)(95)を配置したものであり、チャ
ンバー(93)に流通して原料投入管(97)が接続されてい
る。電極板(94)(95)の間に触媒層(30)を置き、真空ポン
プ(92)によりチャンバー(93)内を脱気し、高周波電力発
生器(96)によって電極板(94)(95)間に5Wの電力を印加
しながら、原料投入管(97)から電解質材料(42)として、
ヘキサフルオロプロピレンとトリフルオロメタンスルホ
ン酸を供給した。これにより、触媒層(30)の表面に厚さ
約1.2 μm の電解質膜が形成された。電解質膜の形成
された1対の触媒層間に、発明セル1と同様の方法で固
体電解質膜を接合した。

【0016】比較セル1の作製

触媒層に電解質膜を形成しないまま、発明セル1と同じ
ホットプレス条件(温度150℃、圧力10 kg/cm^2)
で厚さ40 μm の固体電解質膜を接合した。

比較セル2の作製

固体電解質膜のホットプレス条件を温度150℃、圧力
300 kg/cm^2 とした以外、作製方法は比較セル1
と同じである。

【0017】得られた発明セル1〜4と、比較セル1、
2を、それぞれ放水処理を施したカーボンペーパーで挟
み、串セル試験を行った。試験は、以下に示す0.5V測
定と、電流密度500 mA/cm^2 でのセル電圧の測定
であって、試験条件は、電池温度80℃、燃料加温温度
80℃、酸化剤無加圧であり、燃料ガスとしてH₂、酸
化剤ガスとして空気をを用いた。なお、燃料利用率は50
%、酸化剤利用率は20%とした。

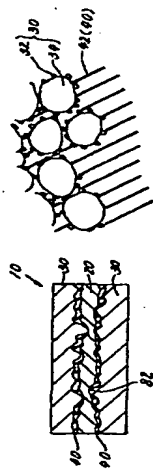
【0018】負荷を加えていない状態で、ガスのみを供
給したときの各セルの電圧(開回路電圧:0.5V)を測定
したところ、図4に示すように、発明セル1〜4及び比
較セル1は、何れも高い値を示しているが、比較セル2
は低い値となっている。これは、触媒層に固体電解質膜
を形成したときの加圧条件が高かったため、固体電解質
膜にピンホールなどの損傷が生じて、ガスのリークまた
は電気的なショートが発生しているためであると考えら
れる。一方、発明セル1〜4及び比較セル1について
は、固体電解質膜には損傷はないと考えられる。

【0019】つぎに、電流密度500 mA/cm^2 での
セル電圧を測定したところ、図4に示すように、発明セ
ル1〜4は、比較セル1、2に比べて高いセル電圧を示
していることがわかる。比較セル1、2のセル電圧を、
発明セル1〜4に比べて低いのは、比較セル2は前述の
とおり固体電解質膜が損傷を受けているためであり、比
較セル1は固体電解質膜に損傷はないけれども、固体電
解質膜と触媒層との加圧条件が高いため、固体電解質
膜のネットワーク化が十分に行なわれていないため
である。発明セル1〜4は、比較セル1、2に比べて高
いセル電圧を示しているのは、発明セルは、予め触媒層
と電解質膜を接合しており、電解質材料と触媒層とのネ
ットワーク化が十分に行われているためである。また、

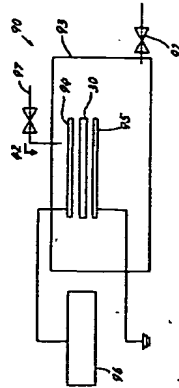
電解質層を形成した触媒層と固体電解質膜との接合は、弱い加圧条件で実施しており、固体電解質膜が損傷を受けることがないためである。なお、発明セル3は、発明セル1、2及び4に比べてセル電圧が低くなく、電解質材料の厚さが厚くなり、酸化剤無加温運転が困難となっていることを示している。つまり、無加温運転を行なう場合には、電解質層と固体電解質膜との合計厚さは、50 μm より薄くすることが望ましいことがわかる。

【図面の簡単な説明】
 【図1】本発明の固体高分子型燃料電池用セルを示す断面図である。

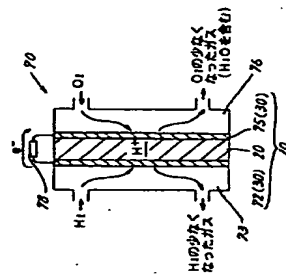
【図1】



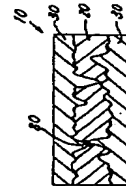
【図3】



【図5】



【図6】



【図2】触媒層と電解質膜との接合部の拡大図である。
 【図3】プラズマ重合装置の説明図である。
 【図4】セル試験の結果を示すグラフである。
 【図5】固体高分子型燃料電池の構成を示す概略図である。
 【図6】従来の固体高分子型燃料電池用セルを示す断面図である。

【符号の説明】

- (10) 固体高分子型燃料電池用セル
- (20) 固体電解質膜
- (30) 触媒層
- (40) 電解質層

【図4】

